Die Krystallform des Isodulcit.

Von C. Vrba.

(Mit 1 Tafel.)

Vor längerer Zeit erhielt ich durch Herrn Prof. K. Preis in Prag eine Partie schön ausgebildeter Krystalle des vom Herrn K. Kruis, Assistenten am böhmischen Polytechnicum, dargestellten Quercitrinzuckers, über welchen bereits vom Letzteren eine vorläufige Mittheilung erschienen ist.[1] Im lufttrockenen Zustande entspricht die Substanz der Formel $C_6H_{14}O_6$.

Dieselbe Verbindung wurde schon von Hlasiwetz und Pfaundler im Jahre 1863 dargestellt, Isodulcit genannt und die Krystalle von Prof. A. E. Reuss gemessen. Reuss berichtet dass der Isodulcit „in den Combinationen und Abmessungen ganz mit Rohrzucker übereinstimmt; nur das makrodiagonale Pinakoid $\infty P\bar{\infty}$, welches am Rohrzucker fast constant und zwar meistens stark entwickelt ist, fehlt, was den Krystallen einen auffallenden Habitus ertheilt“.[2] Es wurden sechs Krystalle gemessen, die Resultate der Messungen werden aber nicht angeführt.

Fast gleichzeitig mit Kruis veröffentlichten C. Liebermann und O. Hörmann ihre Arbeit über einen Zucker aus den Beeren von *Rhamnus infectorius,* der mit jenem von Hlasiwetz und Pfaundler, sowie dem von Kruis dargestellten die Zusammensetzung — $C_6H_{14}O_6$ — gemein hat und den sie wegen einiger abweichender Eigenschaften Rhamnodulcit nannten. Die Krystalle des Rhamnodulcit hat Hirschwald gemessen, dieselben

---

[1] Sitzungsberichte der königl. böhm. Gesellschaft der Wissenschaften. 17. Mai 1878.

[2] Annalen der Chemie und Pharmacie 1863, 326. Die Naumann'schen Symbole anzuführen erscheint der vielen Druckfehler wegen kaum nothwendig.

aber nicht mit jenen des Rohrzuckers identisch gefunden.[1] Später hat L. Berend dargethan, dass der Rhamnodulcit mit dem Isodulcit von Hlasiwetz und Pfaundler identisch ist und Hirschfeld hat auch für die von Berend dargestellten Krystalle eine Identität mit Rohrzucker nicht constatiren können.[2] Der Unterschied zwischen dem von Kruis und jenem von Berend dargestellten Quercitrinzucker besteht nur darin, dass der erstere die Polarisationsebene stärker nach rechts drehen soll als der letztere.[3]

Wegen der schönen Ausbildung der Krystalle unternahm ich es, dieselben einem genaueren Studium zu unterziehen; die Messungen stellten ausser allen Zweifel, dass die Form des Isodulcit mit jener des Rohrzuckers nicht übereinstimmt.

Krystallsystem monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.99965 : 1 : 0.83814.$$
$$\beta = 84°44'30''.$$

Es wurden folgende in Fig. 1 eingetragene Formen beobachtet:

$$c = (001) = 0P, \quad a = (100) = \infty P\infty, \quad m = (110) = \infty P$$
$$q = (011) = P\infty, \quad r = (\bar{1}01) = P\infty.$$

Die Krystalle sind farblos und vollkommen durchsichtig, 2 Mm. bis 1 Ctm. und darüber gross, die aus der ersten Krystallisation erhaltenen sind schwach weingelb gefärbt.

Es lassen sich zwei Typen unterscheiden; an den wasserklaren, durch Umkrystallisirung erhaltenen Krystallen herrschen stets die Formen $m = (110)$ und $q = (011)$ vor, nicht selten sind

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1878, 957. Nachdem bereits meine Arbeit an die kais. Akademie eingeschickt war (29. Mai), ist mir (1. Juli) die umfangreiche Publication von Liebermann und Hörmann über die Farbstoffe und den Glykosidzucker der Gelbbeeren, der auch die Messungen Hirschwalds am Iso- und Rhamnodulcit beigegeben sind, zugekommen. Dessgleichen gelangte ich erst später (7. Juni) in den Besitz der Arbeit von F. Becke über den Traubenzucker.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellsch. 1878, 1355.

[3] Nach den neuesten Angaben von Liebermann und Hörmann ist das Drehungsvermögen identisch. Ann. d. Chemie, Bd. 196, 333. 1879.

sie, namentlich an kleineren Kryställchen, im Gleichgewichte entwickelt (Fig. 2) und verleihen denselben auf den ersten Blick das Aussehen quadratischer oder rhombischer Krystalle Häufiger, namentlich an grösseren Individuen, sind die Flächen des Prisma vorwaltend (Fig. 3). $c=(001)$ und $a=(100)$ sind stets untergeordnet, dessgleichen $r=(\bar{1}01)$. Letztere Form gewinnt an den Krystallen aus der ersten Lauge sehr an Ausdehnung und bedingt ihren tafeligen Habitus, q und m sind hier untergeordnet a und c nur als schmale Abstumpfungen der entsprechenden Kanten vorhanden (Fig. 4).

Ein einziges von den vielen Kryställchen zeigt eine von den beiden beschriebenen abweichende Ausbildung, indem c mehr ausgebildet ist, a ganz fehlt, die q-Flächen aber rechts mit m gleichmässig ausgedehnt, links jedoch sehr untergeordnet sind und der Krystall ein entschieden hemimorphes Aussehen gewinnt (Fig. 5).[1]

Die sämmtlichen Flächen sind etwas gewölbt und reflectiren trotz des ziemlich lebhaften Glanzes das Fadenkreuz nur sehr verschwommen oder gar nicht; nur frisch dargestellte Spaltflächen gestatten vermöge ihrer guten Reflexe eine vollkommen scharfe Einstellung. Spaltbar ist der Isodulcit nach $a=(100)$ und $r=(\bar{1}01)$, nach beiden Richtungen ziemlich vollkommen.

In folgender Tabelle sind die gerechneten Winkel der Flächennormalen, die gemessenen Mittelwerthe, die Zahl der Kanten und die Grenzwerthe angeführt; in den mit H. J. und H. R. überschriebenen Columnen finden sich die von Hirschwald am „Isodulcit" und am „Rhamnodulcit" gemessenen Winkelwerthe; in der vorletzten Columne sind die correspondirenden Winkel am Traubenzucker, in der letzten die von Rammelsberg entlehnten[2] am Rohrzucker angegeben.

[1] Ähnlich ausgebildete hemimorphe Krystalle hat Hirschwald am „Rhamnodulcit" beobachtet. Ann. d. Ch. Bd. 169. 331.

[2] Handbuch der krystallogr. Chemie, 1855. 397.

	Gerechnet	Beobachtet			H. J.[3]	H. R.	Traubenzucker[4]	Rohrzucker
		Mittel	Z	Grenzwerthe				
$c(001):a(100)$	—	*84°44½'	23	84°32' —85° 0'	84°50'	84°53'	85°18'	76°30'
$:m(110)$	86°16'34"	86· 7	6	85·50 —86·24	—	—	—	81·30
$:m'''(\bar{1}10)$	93·43·26	—	—	—	—	—	—	98·30
$:q(011)$	39·50 58	39·53	16	39·23 —40·18	40· 5	40· 3	—	40·30
$:k(021)$ [1]	59· 4·41	—	—	—	—	—	59·59½	—
$:r(101)$	42· 7·40	42· 5⅚	18	41·49½—42·32	—	—	44·22	39· 0
$:l(\bar{1}01)$ [1]	37·47· 9	—	—	—	—	—	40·28	30·15
$a(100):m(110)$	—	*44·52⅙	27	44·24 —45· 5½	44·26	44·43	—	50·46
$a'(\bar{1}00):r(\bar{1}01)$	—	*53· 7⅚ [2]	13	53· 6½—53·10	52·43	52·40	50·20	64·30
$q(011):m(110)$	59·52·28	59·40⅚	18	59·22 —60· 1	—	—	—	52· 1½
$:m'''(\bar{1}10)$	66.17· 4	65·51⅔	19	65·33 —66·16	—	—	—	67· 0
$:r(\bar{1}01)$	55·17·26	54·51	2	54·36½—55· 5½	—	—	—	53·47
$r(\bar{1}01):m'''(\bar{1}10)$	64·50· 6	64·52¼	8	64·37 —65·19	—	—	—	74·12

[1] Am Isodulcit nicht beobachtet.

[2] Gemessen an Spaltflächen; die Messung an den minder guten Krystallflächen ergab 52°54½', Mittel von 19 Messungen (52°49'—53°10').

[3] Hirschwald hat (Ann. d. Chem. 196, Bd. 330) die Isodulcit-Krystalle derart aufgestellt, dass unsere r-Fläche die Basis ist. Nach der in vorliegender Arbeit adoptirten, eine grössere Ähnlichkeit mit den Formen des Rohrzuckers bietenden Aufstellung erhalten Hirschwald's Flächensignaturen nachfolgende Symbole: $x=(001)\,0P$, $K=(100)\,\infty P\infty$, $T=(110)\infty P$, $m=(011)\,P\infty$, $P=(\bar{1}01)\,P\infty$.

[4] F. Becke, Krystallform des Traubenzuckers. Tschermak, Min. u. pet. Mitth. II. Bd. 1879, 184. In der von Becke gewählten Stellung bietet der Traubenzucker wenig Analogien mit dem Isodulcit. Wählt man, wie dies in vorstehender Tabelle

In optischer Beziehung ergeben sich manche Analogien mit Rohrzucker.

Der Charakter der Doppelbrechung des Isodulcit ist gleich jenem des Rohrzuckers negativ, die Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene; im Traubenzucker liegen die optischen Axen in einer zum Klinopinakoid normalen Ebene, die in der Symmetrieebene liegende Bisectrix ist positiv.[1]

Während im Rohrzucker die eine optische Axe fast normal steht auf *a* (100), schliesst im Isodulcit die spitze Mittellinie im stumpfen Winkel *ac* nur 4° 46′ für Natriumlicht mit der Normale auf 100 ein; das optische Orientirungsschema[2] ist demnach

$$(001)\,\mathfrak{b}\,\underline{\mathfrak{a}} = 0°\,29^1/_2{}'.$$

Die Dispersion der Mittellinien für verschiedene Farben ist wie im Rohrzucker unbedeutend.

Der scheinbare Axenwinkel in der Luft ergab als Mittel von 20 Ablesungen:

	Isodulcit	Rohrzucker	
		I[4]	II[5]
2*E* weiss	96°50′	—	—
roth[3]	99·41	78°11′	78°50′
gelb	97·44$^1/_2$	78·26	79·7
blau	95·26	—	—

geschehen, Becke's *P* = 001 zu 100 und setzt *m* = 021, so sind die Elemente des Traubenzuckers:

$$a:b:c = 0·9437 : 1 : 0·8687$$
$$\beta = 85°18'$$

und es tritt eine Ähnlichkeit der analogen Kantenwinkel unverkennbar hervor. Unter Annahme vorstehender Elemente sind die Symbole der am Traubenzucker beobachteten Formen mit Hinzufügung der Becke'schen Flächensignaturen folgende:

$P = (100)\ \infty P\infty$ (in vorstehender Tabelle *a*)
$m = (021)\ 2P\infty$ („ „ „ *k*)
$l = (101)\ -P\infty$ („ „ „ *l*)
$d = (\bar{1}01)\ P\infty$ („ „ „ *r*).

[1] Becke a. a. O.

[2] Vergleiche diese Berichte 34. Bd. 1859, 140.

[3] Rothes und blaues Glas, für gelb wurde die Natriumflamme verwendet.

[4] Becke, Tschermak, Min. Mitth. 1877, 262. Rothes Glas und Natriumgelb.

[5] Calderon, Zeitschrift für Krystallographie. I. 1877, 74. Lithium und Natriumflamme.

Der scheinbare Axenwinkel in Oel wurde in senkrecht zur ersten und zweiten Mittellinie geschliffenen Platten ermittelt (je 20 Messungen):

		Isodulcit	Rohrzucker[1]
$2H_a$	weiss	60°14½′	—
	roth	61·35	50°54′
	gelb	60·40	51·0
	blau	59·40	—
$2H_o$	weiss	122·4	—
	roth	121·1	152·44
	gelb	121·38	152·30
	blau	122·27	—

Hieraus berechnet sich der wirkliche Winkel der optischen Axen:

		Isodulcit	Rohrzucker	
			I[1]	II[2]
$2V$	weiss	59°40′38″	—	—
	roth	60·55·16	47°42½′	47°56′
	gelb	60·05·42	47·48½	48·0
	blau	59·09·18	—	—

Für den mittleren Brechungsexponenten ergibt die Rechnung

		Isodulcit	Rohrzucker	
			I[1]	II[2]
β	weiss	= 1·5033	—	—
	roth	= 1·5076	1·5630	1·5639
	gelb	= 1·5042	1·5653	1·5667
	blau	= 1·4988	—	—

[1] Becke a. a. O.
[2] Calderon a. a. O.

Fig. 1.

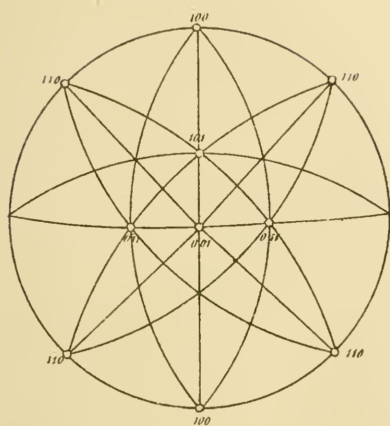


Fig. 3.

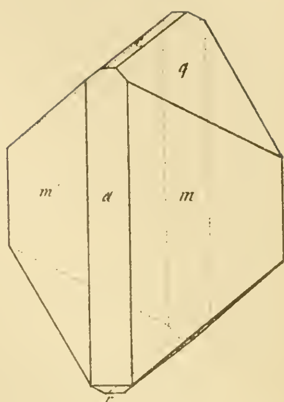


Fig. 2

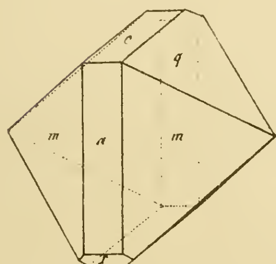


Fig. 4.

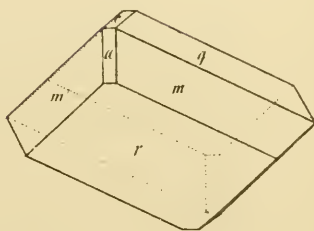


Fig. 5.

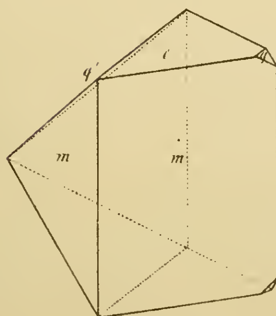
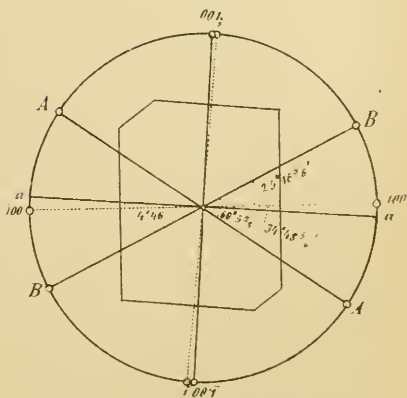


Fig. 6.



Lith v F. Schima

Druck v. J. Wagner Wien